






**Improvements relating to the phosphate-coating of metals****Publication number:** FR1293013 (A)**Publication date:** 1962-05-11**Inventor(s):****Applicant(s):** PARKER STE CONTINENTALE**Classification:**- international: **C23C22/20; C23C22/05**- European: **C23C22/20****Application number:** FR19610856583 19610323**Priority number(s):** FR19610856583 19610323**Also published as:** **GB943169 (A)** **ES274253 (A1)** **DE1287890 (B)** **CH398249 (A)** **BE612937 (A1)**

Abstract not available for FR 1293013 (A)

Abstract of corresponding document: **GB 943169 (A)**

A microcrystalline phosphate coating, e.g. of weight between 0.8 and 1.6 g./m.<sup>2</sup>, is formed on a metal surface, e.g. of iron or zinc or an alloy thereof, by treatment with an aqueous acidic zinc phosphate solution, such as of Zn(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, containing from 0.02 to 1 g/l of aluminium ions as a refining agent for the coating. The aluminium ions may be introduced into the solution as aluminium hydroxide, to form Al(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, or a soluble aluminium salt such as the acetate, sulphate, phosphate, carbonate or fluoborate. The ratio of Al:Zn ions preferably lies between 1:7 and 1:40. Oxidizing agents may be added to the solution, e.g. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, nitrates such as Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and NaNO<sub>3</sub>, chlorates, or organic nitro-derivatives. An example gives a steel plate immersed in the above solution at 80 DEG C. for 7 minutes, after a conventional degrease, and prior to water rinsing and rinsing in chromic acid solution.

Data supplied from the *esp@cenet* database — Worldwide

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

SERVICE

de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

**BREVET D'INVENTION**

P.V. n° 856.583

Classification internationale

N° 1.293.013

C 23 f



**Procédé et solutions pour le revêtement de métaux au moyen de couches micro-cristallines de phosphates.**

Société dite : SOCIÉTÉ CONTINENTALE PARKER résidant en France (Seine).

Demandé le 23 mars 1961, à 14<sup>h</sup> 55<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré par arrêté du 2 avril 1962.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 19 de 1962.)

(Brevet d'invention dont la délivrance a été ajournée en exécution de l'article 11, § 7, de la loi du 5 juillet 1844 modifiée par la loi du 7 avril 1902.)

La présente invention est relative au revêtement des surfaces métalliques, notamment à base de zinc, de fer ou d'alliage de chacun de ces métaux, par des couches de phosphates, en vue de protéger ces surfaces contre la corrosion ou de faciliter leur déformation.

Il existe actuellement deux types principaux de procédés de phosphatation à cet effet.

Le premier utilise des phosphates diacides de métaux lourds (en particulier manganèse et surtout zinc), le métal du phosphate faisant alors partie intégrante du revêtement obtenu. Ces phosphates donnent des revêtements cristallins assez denses de l'ordre de 10 g/m<sup>2</sup>, dont l'aspect cristallin se révèle soit à la vue, soit au microscope jusqu'à un grossissement de 1 200. La dimension des cristaux ayant une influence prépondérante sur les qualités d'absorption et d'accrochage des finitions, il est connu d'affiner ces couches par addition d'agents oxydo-réducteurs ou d'agents complexes tels que, les phosphates condensés ou des dérivés des acides phosphoreux ou hypophosphoreux. On arrive ainsi à abaisser le poids des revêtements à une valeur de 1,5 g à 3 g/m<sup>2</sup>.

Le second type de procédés utilise des phosphates diacides de métaux alcalins ou d'ammonium ou des phosphates organiques. Ces phosphates donnent des revêtements formés par le phosphate du métal soumis au traitement, le fer essentiellement. Ces revêtements sont dits « amorphes » car l'examen au microscope jusqu'au grossissement 1 800 ne permet pas de déceler de structure cristalline, ils sont par ailleurs peu denses (0,5 à 0,8 g/m<sup>2</sup>).

Chacun de ces types de procédés présente des avantages et des inconvénients. Le premier donne des revêtements assurant une bonne protection contre la corrosion et facilitant la déformation à froid des métaux. Par contre, l'adhérence des peintures sur ces revêtements laisse à désirer. Le second donne

des revêtements améliorant fortement l'adhérence des peintures modernes, mais moins satisfaisants en ce qui concerne la résistance à la corrosion et la déformation des métaux traités.

L'invention se propose de réaliser un procédé de phosphatation cumulant les avantages de ces deux types antérieurs de procédés.

Il a en effet été découvert que l'addition d'ions aluminium à des solutions de phosphate diacide de zinc assurait un affinage des revêtements obtenus, ceux-ci conservant leur caractère cristallin mais devenant suffisamment fins pour présenter un aspect visuel analogue à celui des revêtements formés avec le second type de procédés.

Ce caractère intermédiaire des revêtements selon l'invention se retrouve d'ailleurs dans le poids de ceux-ci qui s'échelonne entre 0,8 et 1,6 g/m<sup>2</sup>, de préférence 1 g et 1,3 g/m<sup>2</sup>.

Ces revêtements microcristallins qui sont formés de phosphate de zinc éventuellement mêlé à du phosphate de fer lorsque la surface traitée est ferreuse, s'avèrent particulièrement satisfaisants tant pour ce qui concerne la protection contre la corrosion et l'aptitude à la déformation qu'ils communiquent aux surfaces traitées que pour l'adhérence des peintures sur ces surfaces.

L'invention a ainsi pour objet un procédé perfectionné de revêtement de surfaces métalliques, remarquable notamment en ce qu'il consiste à mettre ces surfaces en contact avec une solution aqueuse de phosphatation à base de phosphate diacide de zinc, celle-ci contenant, à titre d'agent d'affinage des revêtements formés, des ions aluminium.

La solution aqueuse de base peut être l'une quelconque des solutions classiques de phosphatation à base de phosphate diacide de zinc. Ces solutions classiques renferment comme constituants essentiels, outre le phosphate de zinc, un ou plusieurs agents

oxydants, tels qu'eau oxygénée, nitrates, chlorates, dérivés nitrés organiques, etc.

Les ions aluminium peuvent être introduits dans la solution sous la forme d'un dérivé d'aluminium quelconque soluble en solution aqueuse acide, tel que l'hydroxyde d'aluminium ou un sel d'aluminium dont l'anion ne risque pas de détruire l'agent oxydant ou de nuire autrement au bon fonctionnement du bain. Parmi ces anions, on peut ainsi citer les suivants: acétate, sulfate, phosphate, carbonate, fluoroborate, etc. La préférence est donnée aux anions qui figurent déjà dans la solution aqueuse, soit comme constituant de l'agent de revêtement, soit comme constituant de l'agent oxydant, en particulier à l'anion phosphate. On évitera en revanche ou utilisera à très faibles doses les anions chlorure, chromate et arséniate.

Pour obtenir les meilleurs résultats, les ions aluminium doivent être présents à raison de 0.02 g à 5 g/litre, de préférence 0.04 g/litre à 1 g/litre.

De même, l'équilibre de la solution est assuré au mieux lorsque le rapport pondéral  $\frac{\text{Al}}{\text{Zn}}$  est compris entre 1/27 et 1/40, de préférence 1/20 et 1/30.

Le procédé peut être mis en œuvre à toute température comprise entre la température ambiante et la température d'ébullition de la solution.

L'invention vise également les solutions destinées à la mise en œuvre du procédé et les surfaces métalliques revêtues à l'aide de ce dernier.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

*Exemple 1.* — On utilise une solution de phosphatation de composition suivante :

$(\text{PO}_4\text{H}_2)_2\text{Zn}$  : 9,2 g/litre;

$(\text{PO}_4\text{H}_2)_3\text{Al}$  : 3,6 g/litre;

$\text{PO}_4\text{H}_3$  : 4,8 g/litre;

$(\text{NO}_3)_2\text{Zn}$  : 18,5 g/litre;

$\text{NO}_3\text{Na}$  : 13,2 g/litre.

Cette composition peut être également exprimée comme suit, en faisant ressortir les concentrations des ingrédients essentiels :

$\text{PO}_4$  : 15,1 g/litre;

$\text{NO}_3$  : 21,7 g/litre;

Zn : 8,6 g/litre;

Al : 0,3 g/litre.

Dans cette solution d'une acidité totale de trente points et de pH 2.3, on immerge pendant sept minutes à 80 °C des plaquettes de tôle d'acier, après préparation et dégraissage habituels. Ces plaquettes sont ensuite rincées en eau courante, puis soit en eau déionisée, soit dans une solution phosphochromique de rinçage final; et, enfin, séchées. Le poids de couche obtenu dans ces conditions est de 1.2 g/m<sup>2</sup>.

A titre indicatif, ce même bain utilisé sans l'addition de phosphate d'aluminium donne des couches dont le poids est de l'ordre de 6 à 7 g/m<sup>2</sup>.

Pour déterminer la valeur des revêtements obtenus selon l'invention, on a revêtu des plaquettes analogues à l'aide du même bain sans aluminium, ainsi qu'indiqué ci-dessus, et d'un bain à base de phosphate alcalin donnant une couche de phosphate de fer.

Toutes ces plaquettes ont été soumises après finition grasse et finition par différentes peintures, aux essais de corrosion au brouillard salin. Dans tous les cas, les plaquettes traitées suivant l'invention donnent des résultats analogues aux plaquettes traitées en phosphatation cristalline (phosphate de zinc sans aluminium) et de loin supérieurs aux plaquettes traitées de façon à obtenir une couche de phosphate de fer seul.

Par contre, pour tous les essais d'adhérence, de résistance aux chocs, de tenue au pliage et d'essai Eriksen, pour les peintures employées (peinture glycérophtalique, peinture acrylique, et peinture à base d'épikotes), les plaquettes traitées suivant l'invention ont donné dans tous les cas, des résultats au moins équivalents et généralement supérieurs à ceux obtenus sur les plaquettes traitées par les deux autres procédés.

*Exemple 2.* — On utilise un bain de composition suivante :

$\text{PO}_4$  : 17,3 g/litre;

$\text{NO}_3$  : 2,75 g/litre;

Zn : 5,5 g/litre;

Al : 0,7 g/litre;

$\text{ClO}_3$  : 4,7 g/litre.

Ce bain a une acidité totale de 30 points et un pH de 2,2.

Des plaquettes de tôle d'acier immergées dans ce bain à 60-65 °C pendant douze minutes se recouvrent d'un revêtement de 1,12 g/m<sup>2</sup>.

*Exemple 3.* — On utilise une solution de composition suivante :

$\text{PO}_4$  : 10,5 g/litre;

$\text{NO}_3$  : 4,2 g/litre;

Zn : 5,8 g/litre;

Al : 0,2 g/litre;

Na : 0,34 g/litre;

$\text{NO}_2$  : 0,25 g/litre.

Le pH de cette solution est de 2,8 et son acidité de 16 points. Des plaquettes de tôle d'acier traitées au jet sous une pression de 1,2 kg/cm<sup>2</sup> au moyen de cette solution se recouvrent d'un revêtement pesant 1.04 g/m<sup>2</sup>.

Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux modes de mise en œuvre décrits qui n'ont été donnés qu'à titre d'exemples.

#### RÉSUMÉ

L'invention a pour objets :

I. Un procédé de revêtement de surfaces métalliques notamment en fer, zinc ou alliage de chacun de ces métaux, au moyen de couches microcristal-

lines de phosphates, ledit procédé étant remarquable notamment par les caractéristiques suivantes, considérées séparément ou en combinaisons :

1° Il consiste à mettre ces surfaces en contact avec une solution aqueuse de phosphatation à base de phosphate diacide de zinc, celle-ci contenant, à titre d'agent d'affinage des revêtements formés, des ions aluminium;

2° Les ions aluminium sont introduits sous forme d'hydroxyde d'aluminium ou d'un sel d'aluminium soluble;

3° Le sel d'aluminium est un acétate, sulfate, phosphate, carbonate ou fluoroborate;

4° Les ions aluminium sont présents dans la

solution à raison de 0,02 g à 5 g/litre, de préférence 0,04 g/litre à 1 g/litre;

5° Le rapport pondéral des ions aluminium aux ions zinc dans la solution est compris entre 1/7 et 1/40, de préférence entre 1/20 et 1/30.

II. Les solutions destinées à la mise en œuvre du procédé précité.

III. Les objets métalliques revêtus au moyen des procédés ou solutions précités.

Société dite :

SOCIÉTÉ CONTINENTALE PARKER

Par procuration :

Cabinet LAVOIX